(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/089395 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 43/23,

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03647

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. April 2003 (09.04.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

22. April 2002 (22.04.2002) I

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlenfeldstrasse 1, 37603 Holzminden (DE).
- (72) Erfinder; und

102 17 798.8

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHN, Walter [DE/DE]; Hebbelstr. 6, 37603 Holzminden (DE). FUNK, Hans-Ulrich [DE/DE]; Lindenstr. 3, 37697 Lauenförde (DE). SENFT, Gerhard [DE/DE]; Brahmsweg 5, 37603 Holzminden (DE).
- (74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser & Partner, Martinistr. 24, 28195 Bremen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANIS ALCOHOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ANISALKOHOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing anis alcohol (methoxybenzyl alcohol) by hydrogenating anisaldehyde (methoxybenzaldehyde) in the presence of Raney nickel and of an alkaline additive. The invention also relates to the use of the anis alcohol and to hygiene or care products containing anis alcohol.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol (Methoxybenzylalkohol) durch Hydrierung von Anisaldehyd (Methoxybenzaldehyd) in Gegenwart von Raney-Nickel und eines basischen Zusatzes, die Verwendung des Anisalkohols und Hygiene- oder Pflegeprodukte enthaltend Anisalkohol.



Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol

(Methoxybenzylalkohol) durch Hydrierung von Anisaldehyd (Methoxybenzaldehyd)

in Gegenwart von Raney-Nickel und eines basischen Zusatzes, die Verwendung des
Anisalkohols und Mittel enthaltend Anisalkohol.

- p-Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol) ist ein wichtiger und viel verwendeter Riechstoff mit süßem-blumigem, leicht balsamischem Geruch. Anisalkohol kommt beispielsweise in der Vanilleschote und dem Anissamen vor. (K. Bauer, A. Garbe, Common Fragrance and Flavor Materials, S. 89, VCH, Weinheim, 1985.; S. Arctander, Perfume and Flavour Chemicals, No. 249 1969).
- In J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 1190 wird die Hydrierung von Anisaldehyd zu Anisalkohol mit Raney-Nickel unter Zugabe von Platin(IV)chlorid und Triethylamin beschrieben. Die Hydrierung wird in Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt und ergibt Anisalkohol in 86 % Ausbeute.
- In Bull. Chem. Soc. Jp. EN 3, 1983, 56, 719 wird die Hydrierung von Anisaldehyd zu Anisalkohol mit Raney-Nickel elektrokatalytisch beschrieben. Die Nickelkathode ist mit Raney-Nickel Pulver beschichtet und führt in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur zu Anisalkohol in 71 % Ausbeute.
- Die bekannten Verfahren sind zum einen durch die teuren, zum Teil auch aufwendig herstellbaren Katalysatoren nicht zufriedenstellend, zum anderen sind die Ausbeuten ungenügend.
- Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol zu finden, das den Anisalkohol in besserer Ausbeute und in hoher Reinheit liefern kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol durch Hydrierung von Anisaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel und einem basischen Zusatz, gewählt aus der Reihe der Metallhydroxide oder der Metallalkoholate, durchgeführt wird.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Anisalkohols als Riechstoff sowie Mittel enthaltend diesen Anisalkohol.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Herstellung von sensorisch einwandfreiem Anisalkohol, insbesondere unter wirtschaftlichen Aspekten und im industriellen Maßstab.

15

Raney Nickel Katalysatoren sind an sich bekannt (Methoden der organischen Chemie/Houben Weyl, Band IV/1c, Reduktion Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980, Seiten 15 bis 562).

In WO-A 2000/26165 ist die Hydrierung von Epoxiden in Gegenwart von Raney-Nickel und einer basischen Substanz beschrieben.

20

Für das erfindungsgemäße Verfahren können o-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd oder ein beliebiges Gemisch der genannten Aldehyde verwendet werden. Bevorzugt wird p-Anisaldehyd in die Hydrierung eingesetzt.

25

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann das Raney-Nickel im trockenen oder feuchten Zustand (Wassergehalt bis zu 70 Gew.-%) verwendet werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren beträgt das Gewichtsverhältnis des eingesetzten Raney-Nickels zu Anisaldehyd 0,0001 bis 0,1 zu 1, bevorzugt 0,001 bis 0,05 zu 1, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 0,02 zu 1.

30

- 3 -

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann der basische Zusatz ein Metallhydroxic oder ein Metallalkoholat sein. Bevorzugt sind Alkalihydroxide und Erdalkalihydroxide sowie Alkalialkoholate und Erdalkalialkoholate, wobei die Alkoholate bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugte basische Zusätze sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat Natriumethylat.

5

10

20

25

Die basischen Zusätze können in reiner Form oder in Form von Lösungen eingesetz werden. Bei den Hydroxiden eignen sich besonders wässrige Lösungen, bei der Alkoholaten eignen sich besonders alkoholische Lösungen.

Besonders bevorzugte Lösungen enthaltend basische Zusätze sind wässrige Natrium hydroxid-Lösung und methanolische Natriummethylat-Lösung.

Für das erfindungsgemäße Verfahren beträgt das Gewichtsverhältnis des eingesetzter basischen Zusatzes, bezogen auf dessen reine Form, zu Anisaldehyd 0,000001 bis 0, zu 1, bevorzugt 0,00001 bis 0,01 zu 1, insbesondere bevorzugt 0,0001 bis 0,001 zu 1

Das Verfahren wird erfindungsgemäß bei 30-180°C, bevorzugt bei 70-130°C, ins besondere bevorzugt bei 80-100°C durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Wasserstoff durchgeführt, die Wasser stoffdrücke liegen üblicherweise im Bereich 1 bis 100 bar abs., bevorzugt ist ein Reaktionsführung bei Wasserstoffdrücken im Bereich 5 bis 50 bar abs., insbesonder im Bereich 10 bis 20 bar abs.

Die Reaktionszeit liegt üblicherweise im Bereich 2 bis 100 Stunden, bevorzugt ir Bereich 5 bis 40 Stunden, insbesondere bevorzugt im Bereich 20 bis 25 Stunden.

Das Verfahren kann kontinuierlich, semi-kontinuierlich und diskontinuierlich durch geführt werden.

- 4 -

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verwendung von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Alkohole, wässrige Alkohole, Ether, Ester, aromatische oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Üblicherweise können Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Isobutanol, n-Butanol, sek.-Butanol, Tetrahydrofuran, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylacetat, Methylacetat, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclooctan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole verwendet werden.

10

5

Bevorzugt wird das Verfahren lösungsmittelfrei durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise folgendermaßen durchgeführt werden:

15

20

In einem Druckbehälter werden Anisaldehyd, Raney-Nickel und basischer Zusatz vorgelegt. Es wird bei der gewählten Temperatur und dem gewähltem Wasserstoffdruck hydriert. Nach Ende der Hydrierung kann der rohe Anisalkohol durch Entfernen des Raney-Nickels (z.B. durch Filtration, Dekantierung, Zentrifugierung) und gegebenenfalls durch Entfernen des basischen Zusatzes über Waschvorgänge, erhalten werden. Bei Bedarf kann eine weitere Reinigung des Anisalkohols erfolgen, beispielsweise durch Destillation.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Anisalkohol in einer Reinheit von über 99 % und einer destillierten Ausbeute von 99 % erhalten werden.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Anisalkohol kann ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt werden, insbesondere weist er eine gute parfümistische Qualität auf.

PCT/EP03/03647

- 5 -

WO 03/089395

10

15

20

25

30

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Anisalkohol kann insbesondere verwendet werden als Riechstoff, in Riechstoffmischungen, Parfümkompositionen, Parfümölen oder Duftkompositionen.

Ein weiteres Verwendungsgebiet sind Hygiene- oder Pflegeprodukte, insbesondere im Bereich des Haushaltes und der Körperpflege.

Die den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Anisalkohol enthaltenden Parfümöle können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in sonstiger modifizierter Form verwendet werden für die Herstellung von z.B. Parfüm-Extraits, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Rasierwässer, Eau de Colognes, Pre-shave-Produkte, Splash-Colognes und parfümierten Erfrischungstüchern sowie die Parfümierung von sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z.B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmittel, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und schaumförmigen Teppichreinigern, flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern, Wäscheweichspülern, Waschseifen, Waschtabletten, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln sowie von Luftverbesserern in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebrachter Form, Aerosolsprays, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fußbodenwachsen, Schuhcremes sowie Körperpflegemitteln wie z.B. festen und flüssigen Seifen, Duschgelen, Shampoos, Rasierseifen, Rasierschäumen, Badeölen, kosmetischen Emulsionen vom Öl-in-Wasser-, vom Wasser-in-Öl- und vom Wasser-in-Öl-in-Wasser-Typ wie z.B. Hautcremes- und -lotionen, Gesichtscremes und -lotionen, Sonnenschutzcremes- und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, After-shave-Cremes und -lotionen, Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten wie z.B. Haarsprays, Haar-Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie Kaltwellen und Haarglättungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deocremes oder Produkten der dekorativen Kosmetik.

-7-

Folgendes Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel

In einen Rührautoklaven mit Begasungsrührer wurden 3000 g Anisaldehyd (GC-Reinheit 99,7 %.), 7,5 g 21 %ige Natriummethylatlösung in Methanol und 57 g feuchtes Raney-Nickel (50 % Wassergehalt) vorgelegt. Es wurde 21 Stunden bei 80 bis 100°C und 13 bar hydriert. Nach Filtration wurden 3015 g Anisalkohol mit einer Reinheit von 99,1 % erhalten. Der erhaltene Anisalkohol konnte bis 130°C Sumpftemperatur und 1 mbar Vakuum destilliert werden. Die Ausbeute d. Th. betrug 99 %.

- 8 -

Patentansprüche

5

10

15

- Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol durch Hydrierung von Anisaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel und einem basischen Zusatz, gewählt aus der Reihe der Metallhydroxide oder der Metallalkoholate, durchgeführt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der basische Zusatz gewählt wird aus der Reihe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat oder Natriumethylat.
 - Riechstoffmischungen, Parfümkompositionen, Parfümöle oder Duftkompositionen enthaltend Anisalkohol, welcher nach Anspruch 1 oder 2 hergestellt wurde.

4. Hygiene- oder Pflegeprodukte enthaltend Anisalkohol, welcher nach Anspruch 1 oder 2 hergestellt wurde.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No PCT/EP 03/03647

A. CLASSIF	CO7C43/23 CO7C41/26		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC	
B. FIELDS S	SEARCHED		
Minimum doc IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification CO7C	symbols)	
Documentation	on searched other than minimum documentation to the extent that suc	ch documents are included in the fields sea	arched
Electronic da	ta base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)	
EPO-Int	ternal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data	a, CHEM ABS Data	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevance	vant passages	Relevant to dalm No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31) & JP 08 238098 A (UNITIKA LTD), 17 September 1996 (1996-09-17) abstract		3,4
A	D.R. LEVERING ET.AL.: "The Promo Effect of Platinic Choride on Ran Nickel. I. General Effects on Type Catalyst" J.AM.CHEM.SOC., vol. 72, 1950, pages 1190-1194, XP002250853 cited in the application Seite 1191, linke Spalte, Absatz Tabelle I, Eintrag 4	ey e W-6	1,2
	_	/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	In annex.
A docum	ategories of cited documents : ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	T later document published after the into or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention	the application but
filing	ngra	'X' document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno thyolve an inventive step when the do	t de considered to
citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an independent by combined with one or many the combined with the comb	claimed invention wentive step when the one other such docu-
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but		ments, such combination being obvious to the art. '&' document member of the same paten'	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
	11 August 2003	08/09/2003	
Name and	malling address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk		
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fæc (+31-70) 340-3016	Kleidernigg, O	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Application No PCT/EP 03/03647

		PCT/EP 03/03647			
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A A	TAKAHIRO NISHIMURA ET.AL.: "Palladium(II)—Catalyzed Oxidation of Alkohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen" J.ORG.CHEM., vol. 64, 1999, pages 6750—6755, XP002250854 Tabelle 2, Einträge 4—6	Relevant to claim No.			







Internation on patent family members

Internation Application No
PCT/EP 03/03647

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08238098	Α	17-09-1996	NONE	
عد ن فري مد مروس مرد سي و سي و				
			•	
				•
			•	
•				

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)



PCT/EP 03/03647

a. Klassifi IPK 7	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C43/23 C07C41/26		
Nach der inte	ernationalen Pateniklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	kation und der IPK	
B. RECHER	CHIERTE GEBIETE		
Recherchierte IPK 7	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C		
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe		
Während der	r Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	ne der Datenbank und evtl. verwendete S	auchbegriffe)
EPO-Int	ternal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data	, CHEM ABS Data	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	ier in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 238098 A (UNITIKA LTD), 17. September 1996 (1996-09-17) Zusammenfassung		3,4
Α	D.R. LEVERING ET.AL.: "The Promot Effect of Platinic Choride on Rane Nickel. I. General Effects on Type Catalyst" J.AM.CHEM.SOC., Bd. 72, 1950, Seiten 1190-1194, XP002250853 in der Anmeldung erwähnt Seite 1191, linke Spalte, Absatz Tabelle I, Eintrag 4	ey e W-6	1,2
	-	/	•
X We	itera Veröffantlichungan sind der Fortsetzung von Feld C zu	Siehe Anhang Patentfamille	
Besonder 'A' Veröff aber 'E' älteres Anm 'L' Veröff schei ande soll c ausg 'O' Veröff eine	nehmen re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geetgnet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie jeführt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Machanimen bezieht	kann nicht als auf erfinderischer i auf werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategorie i diese Verbindung für einen Fachman *& Veröffentlichung, die Müglied derselbe	ur zum Verständnis des der soder der ihr zugrundeliegenden eutung; die beanspruchte Erfindung lichtung nicht als neu oder auf rachtet werden sutung; die beanspruchte Erfindung skeit beruhend betrachtet ist einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und nahellegend ist en Patentfamilie ist
Datum de	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen F	techerchenberichts
	11. August 2003 d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 91 851 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Kleidernigg, O	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1892)

BEST AVAILABLE COPY





Internation a Aktenzelchen
PCT/EP 03/03647

	·	PCT/EP 03/	03647
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Telle E	Betr. Anspruch Nr.
A	TAKAHIRO NISHIMURA ET.AL.: "Palladium(II)-Catalyzed Oxidation of Alkohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen" J.ORG.CHEM., Bd. 64, 1999, Seiten 6750-6755, XP002250854 Tabelle 2, Einträge 4-6		1,2
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •		

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)







Angaben zu Veröffentlichungen, sie zur selben Patentfamilie gehören

Internatio Aktenzeichen
PCT/EP 03/03647

ar	lm Ri ngəfühi	echerchenbericht rtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
		08238098	Α	17-09-1996	KEINE		l
							ł
				·			
							1
						-	
					•		
- 1							

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentiamilie) (Juli 1992)